

1 Ćwiczenie 7

1.1 Termodynamika i statyka chemiczna – wstęp teoretyczny

1.1.1 Pierwsza zasada termodynamiki. Entalpia tworzenia

Pierwsza zasada termodynamiki głosi, iż suma wszystkich zmian energii zachodzących podczas dowolnego procesu musi być równa zero. Energię zawartą w układzie charakteryzują dwie funkcje. Pierwszą, bardziej podstawową, nazywamy energią wewnętrzną U . Składają się na nią takie rodzaje energii jak energia jądrowa, kinetyczna cząsteczek, oscylacyjna, elektronowa i inne.

$$\Delta U = \Delta Q + w$$

Jeśli proces fizykochemiczny przebiega bez wymiany ciepła z otoczeniem, mówimy, że jest to *proces adiabatyczny*. W tym wypadku zmiana ciepła (ΔQ) układu jest równa zero, zatem zmiana energii wewnętrznej wynika wyłącznie z pracy wykonanej na, lub wykonanej przez, układ ($\Delta U = w$). W procesie izochorycznym (przy stałej objętości) zmiana energii wewnętrznej zależy wyłącznie od ciepła pobranego lub oddanego przez układ, gdyż iloczyn $p\Delta V$ jest równy zero. Procesem izobarycznym nazywamy proces zachodzący pod stałym ciśnieniem. Ciepło reakcji pod stałym ciśnieniem wynosi:

$$w = -p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Sumę energii wewnętrznej i iloczynu objętości i ciśnienia układu nazywamy entalpią H . Jest to druga ze wspomnianych na wstępie, funkcji charakteryzujących energię w układzie. Ciepło procesu fizykochemicznego pod stałym ciśnieniem jest równe zmianie entalpii.

$$H = U + pV$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Entalpia, podobnie jak energia wewnętrzna, jest funkcją stanu, co oznacza, iż jej wielkość zależy tylko od stanu układu, a nie od drogi, na której układ ów stan osiągnął. Zmiany entalpii dla procesów izobarycznych zależą wyłącznie od zmian energii wewnętrznej i pracy objętościowej którą wykonał układ.

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

Dla reakcji w fazie stałej lub ciekłej zmiany ciśnienia i objętości są na ogół zaniedbywalne, zatem dla tych procesów zmiana entalpii jest równa efektowi cieplnemu reakcji.

Dla procesów egzoenergetycznych (związanych z wydzielaniem ciepła) wartości zmiany entalpii są ujemne, dla procesów endoenergetycznych (związanych z pobieraniem ciepła), dodatnie. Z rozważań tych wynika, że każda substancja, w określonej temperaturze i pod określonym ciśnieniem, charakteryzuje się pewną określoną wartością entalpii. Wyznaczenie tych bezwzględnych wartości jest jednakże niemożliwe, dlatego przyjmuje się że entalpia wszystkich substancji prostych (pierwiastków), w warunkach standardowych, jest równa zero. Zarazem definiuje się standardową entalpię tworzenia (ciepło tworzenia), będącą zmianą entalpii towarzyszącą syntezie 1 mola związku z substancji prostych. Parametr ten oznacza się najczęściej symbolem ΔH_{298}° . W przypadku pierwiastków stan standardowy odnosi się do najtrwalszej, w warunkach standardowych, odmiany alotropowej substancji prostej (np.: stanem standardowym wodoru jest jego cząsteczka, a nie forma atomowa).

1.1.2 Ciepło reakcji. Prawo Kirchhoffa. Prawo Hessa

Ciepłem właściwym nazywamy energię cieplną potrzebną do podniesienia temperatury 1 g tej substancji o 1 K. Ciepło molowe to iloczyn masy molowej substancji i jej ciepła właściwego. Ponieważ ciepło nie jest funkcją stanu, mamy dwa rodzaje ciepła molowego, w zależności od tego, czy ogrzewanie prowadzimy przy stałej objętości, czy przy stałym ciśnieniu. Wartości te oznaczamy odpowiednio przez C_v i C_p . Dla gazów doskonałych wartości te są powiązane ze sobą następującym wzorem:

$$C_p - C_v = R$$

gdzie R oznacza stałą gazową.

Ciepłem reakcji Q , w warunkach standardowych (standardową entalpią reakcji), nazywamy różnicę pomiędzy standardowy ciepłem tworzenia produktów i substratów reakcji.

$$\Delta Q^{\circ} = \left(\sum n_i \Delta H_{i(tw)}^{\circ} \right)_{\text{produkty}} - \left(\sum n_i \Delta H_{i(tw)}^{\circ} \right)_{\text{substraty}}$$

gdzie n_i – liczba moli i -tego reagenta, biorąca udział w reakcji, $\Delta H_{i(tw)}^{\circ}$ – ciepło (entalpia) tworzenia tego reagenta (substratu lub produktu).

Procesy którym towarzyszy wydzielanie energii do otoczenia nazywamy egzoenergetycznymi. W procesach tych entalpia stanu początkowego jest wyższa niż stanu końcowego ($\Delta H < 0$). Procesy endoenergetyczne są związane z pobieraniem energii z otoczenia. Wynika z tego iż entalpia stanu początkowego jest niższa niż stanu końcowego ($\Delta H > 0$). W przypadku gdy energia jest wymieniana na sposób cieplny, mówimy o procesach egzo- bądź endotermicznych. Procesy te mogą mieć charakter chemiczny (reakcja chemiczna) bądź fizyczny (topnienie, wrzenia, przemiana polimorficzna). Prawo Kirchhoffa opisuje zmianę entalpii standardowej wraz ze zmianami temperatury:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^o + C_p (T - 298)$$

Ciepła reakcji można z łatwością obliczyć pod warunkiem że są dostępne wszystkie potrzebne wartości liczbowe. Obliczenia te prowadzi się w oparciu o prawo Hessa, które głosi że ciepło wydzielone lub pochłonięte podczas dowolnej reakcji chemicznej jest stałe i nie zależy od tego, czy reakcja ta przebiega jedno- czy wielostopniowo (nie zależy od drogi reakcji). Pomocne może być także prawo Lavoisiera-Laplace'a, głoszące że efekt cieplny związany z rozkładem termicznym jakiegoś związku chemicznego jest równy ciepłu wydzielanemu podczas syntezy tego związku z produktów jego rozkładu.

1.1.3 Druga i trzecia zasada termodynamiki. Entropia

Z wieloletnich obserwacji przyrody i otaczających nas zjawisk wysnuć można wniosek, że procesy zachodzące samoistnie (niewymuszone), wiążą się z oddaniem energii do otoczenia (są egzoenergetyczne). Wynika z tego, że każdy układ dąży do maksymalnego zmniejszenia swej energii, wydzielając ciepło bądź wykonując pracę aż do osiągnięcia najbardziej trwałego w danych warunkach stanu równowagi. Sformułowanie to, określające kierunek procesów samorzutnych, chociaż w istocie swojej słuszne, nie wyjaśnia wszystkich spotykanych w praktyce reakcji chemicznych i może prowadzić do nie zawsze słusznego wniosku, że jeżeli układ nie wykonuje pracy, to samorzutnie mogą przebiegać tylko reakcje egzotermiczne (hipotezę taką wysunął w XIX w. Francuski chemik Berthelot, stwierdzając, że miarą powinowactwa chemicznego, czyli „siły pędnej” reakcji samorzutnych, jest wielkość ciepła wydzielonego w reakcji). Znamy jednakże wiele reakcji i procesów fizykochemicznych, podczas których dochodzi do pobrania energii z otoczenia a zarazem przebiegają one spontanicznie (np.: rozpuszczaniu niektórych substancji w wodzie towarzyszy obniżenie temperatury roztworu). Zatem, skoro wydzielenie energii (spadek entalpii) nie jest warunkiem koniecznym i miarą samorzutnego przebiegu procesów, musi istnieć inna, bardziej ogólna „siła pędna” reakcji samorzutnych. Siłą tą jest entropia, będąca miarą nieuporządkowania układu, a co za tym idzie, określająca rozmieszczenie energii w układzie. Zgodnie z definicją Boltzmanna entropia jest funkcją prawdopodobieństwa termodynamicznego, określającego prawdopodobieństwo znalezienia jakiegoś układu w określonym stanie energetycznym. Zmiana entropii molowej wiąże się ze zmianami energii wewnętrznej i temperatury:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{U_2 - U_1}{T} = \frac{\Delta Q}{T}$$

gdzie ΔQ oznacza ilość ciepła pochłoniętego przez układ podczas przejścia ze stanu 1 do 2, przy czym przejście ma miejsce w temperaturze T . Ponieważ ciepło pochłonięte przez mol substancji podczas ogrzewania od temperatury zera bezwzględnej do T , jest równe:

$$\Delta Q = \int_0^T C_p dT$$

zatem całkowita entropia w temperaturze T wyniesie:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

Drugą zasadę termodynamiki możemy sformułować na kilka równoważnych sposobów:

1. W układach izolowanych (o stałej energii) procesy samorzutne są nieodwracalne i są związane ze wzrostem entropii.
2. Całkowita wartość entropii otaczającego nas świata dąży do maksimum.
3. Ciepło nie może samorzutnie przejść od ciała zimniejszego do ciała cieplejszego.

Trzecia zasada termodynamiki, zwana także teorematem cieplnym Nernsta, głosi, że entropia każdej doskonałej substancji krystalicznej w temperaturze zera bezwzględnej wynosi zero. Podobnie jak w przypadku standardowej entalpii reakcji, możemy zdefiniować standardową entropię reakcji:

$$\Delta S^o = \left(\sum n_i S_i^o \right)_{\text{produkty}} - \left(\sum n_i S_i^o \right)_{\text{substraty}}$$

Jak wynika z II zasady termodynamiki, samorzutnie zachodzić będą procesy, dla których ΔS^o jest dodatnie.

1.1.4 Entalpia swobodna i energia swobodna

Zarówno zmiany entropii jak i entalpii w procesach izobarycznych lub energii wewnętrznej w procesach izochorycznych mogą być dodatnie lub ujemne, toteż prawdopodobieństwo przebiegu określonego procesu będzie zależało od algebraicznej sumy dwóch efektów: od zmiany entalpii (lub energii wewnętrznej, gdy $p=const$) oraz zmiany entropii. W wyrażeniu wiążącym oba efekty występuje nie sama entropia, a iloczyn $T\Delta S$, który ma ten sam wymiar co ΔH i ΔU . Zdefiniować zatem możemy dwie nowe funkcje stanu, energię swobodną (F) i entalpię swobodną (potencjał termodynamiczny, G). Oczywiście, z powodu niemożności bezwzględnego wyznaczenia H i U , również bezwzględne wartości G i F są poza zasięgiem naszych pomiarów, i ograniczyć się musimy jedynie do wyznaczania wartości zmian energii i entalpii swobodnej: ΔF i ΔG .

$$F = U - TS$$

$$v = const$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

$$G = H - TS$$

$$p = const$$

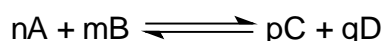
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

znak minus przed członem entropowym równań wynika z przeciwnego kierunku zmian ΔS i ΔU (ΔH) w procesach samorzutnych. Ujemne wartości entalpii (energii) swobodnej świadczą o samorzutności procesu, dodatnie, o tym iż jest to proces nieprawdopodobny (niewykluczony proces wymuszony). Wartość zero świadczy o tym iż układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej. Oczywiście zmianę wartości standardowej entalpii swobodnej obliczyć można z różnicy standardowych entalpii swobodnych produktów i substratów.

1.1.5 Statyka chemiczna

Statyka chemiczna jest nauką zajmującą się stanami równowagi. Znamy wiele reakcji chemicznych które nie zachodzą do końca, tj. w układzie zamkniętym po czasie dążącym do nieskończoności, stężenie produktów pozostaje stałe, lecz występują one obok substratów, które nie uległy całkowitemu przereagowaniu. Nagromadzone produkty reagują ze sobą, odtwarzając substraty, jednocześnie taka sama ilość substratów reaguje tworząc produkty. Jak widać zjawiska równowagi dotyczą wyłącznie procesów odwracalnych. W stanie równowagi stężenia reagentów nie ulegają zmianom w czasie (przy zachowaniu stałych warunków środowiska reakcji), nie jest to jednak stan spoczynku, lecz stan zrównoważonej aktywności. Dwie przeciwnie skierowane reakcje przebiegają nadal, lecz ich skutki się niwelują.

Rozpatrzmy reakcję odwracalną:



Szybkość reakcji przebiegającej w prawo opisuje równanie:

$$v_1 = k_1[A]^n[B]^m$$

reakcji odwrotnej:

$$v_2 = k_2[C]^p[D]^q$$

W stanie równowagi szybkości reakcji v_1 i v_2 są równe, wówczas:

$$k_1[A]^n[B]^m = k_2[C]^p[D]^q$$

Stąd:

$$\frac{[C]^p[D]^q}{[A]^n[B]^m} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Wyrażenie to określa prawo równowagi chemicznej. Wielkość K , będącą stosunkiem stałych szybkości reakcji chemicznej oraz stałej szybkości reakcji do niej odwrotnej, nazywamy kinetyczną stałą szybkości reakcji. Równanie to pozwala sformułować prawo równowagi chemicznej, brzmiące następująco: dla każdej reakcji odwracalnej w stanie równowagi stosunek iloczynu stężeń molowych produktów tej reakcji i iloczynu stężeń molowych reagentów, podniesionych do potęg odpowiadających współczynnikom określonym przez zależności stechiometryczne, jest równy pewnej stałej nazywanej stałą równowagi. W przypadku reakcji w stanie gazowym we wzorze ma wartość K zamiast stężeń występują ciśnienia cząstkowe.

Wpływ zmiany warunków na układ będący w stanie równowagi określa reguła Le Chatelier'a-Braun'a mówiąca, że każdy układ będący w stanie równowagi poddany jakiemuś oddziaływaniu zewnętrznemu ulega takim przemianom, które powodują zmniejszenie efektu tego oddziaływania. Jest to tzw. reguła przekory.

Wynika z niej, iż wprowadzenie do układu substratów, a co za tym idzie, zwiększenie ich stężenia, spowoduje przesunięcie równowagi w prawo (wzrost stężenia produktów). Usunięcie z układu reakcyjnego części substratów spowoduje z kolei przemianę części produktów w substrat, a co za tym idzie, przesunięcie równowagi w lewo. W przypadku reakcji egzoenergetycznych, ogrzanie układu spowoduje przesunięcie równowagi w stronę substratów (pochłonięcie części energii cieplnej), ochłodzenie, wywoła z kolei wzrost stężenia produktów (a co za tym idzie wydzielanie energii cieplnej). Działanie takie, w stosunku do procesu endoenergetycznego, wywołają oczywiście efekty przeciwne. Zgodnie z regułą przekory zmiany ciśnienia wywołują zmianę stanu równowagi w przypadku gdy mamy do czynienia ze zmianą objętości reagentów w toku reakcji; ma zatem znaczenie wyłącznie w przypadku reakcji w układach w fazie gazowej, w których liczba cząsteczek po prawej stronie równania jest różna od ilości cząsteczek po jego lewej stronie. Na przykład, jeśli objętość substratów jest mniejsza od objętości produktów, wówczas wzrost ciśnienia spowoduje przesunięcie stanu równowagi w lewo (wzrost stężenia substratów spowoduje spadek objętości, co częściowo skompensuje działanie podwyższonego ciśnienia).

Zależność stałej równowagi opisuje równanie izochory van't Hoffa, wiążące ze sobą wartości stałej równowagi reakcji K_1 w pewnej temperaturze T_1 , z wartością stałej równowagi K_2 w temperaturze T_2 :

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1.2 Termodynamika i statyka chemiczna – część eksperymentalna

CEL ĆWICZENIA

Zapoznanie z pojęciem równowagi i czynnikami mającymi wpływ na jej położenie oraz z podstawowymi zagadnieniami termodynamiki chemicznej

ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU

Prawo działania mas, reguła przekory, reakcje odwracalne, stała równowagi chemicznej, wpływ czynników zewnętrznych na położenie stanu równowagi, termodynamika, równanie termodynamiczne, energia wewnętrzna, parametry stanu, funkcje stanu, ciepło reakcji, prawo Hessa, jednostki ciepła.

UWAGA: Wodorotlenek sodu, kwas solny oraz azotowy są substancjami silnie żrącymi. Pracując z nim obowiązuje stosowanie rękawic ochronnych i okularów. Azotan srebra jest substancją palącą.

PRZYGOTOWANIE ODCZYNNIKÓW

Przygotuj:
100 cm³ 0,01 M roztworu NaOH (przez rozcieńczenie roztworu 1M)

OPIS ĆWICZENIA

a. Wpływ temperatury na stan równowagi

I.

Zatopioną ampułkę z ditlenkiem azotu umieść w zlewce z wodą w temperaturze pokojowej i lekko podgrzej (do około 50 stopni). Drugą umieść w zlewce z lodem. Zaobserwuj zmiany. Zapisz równanie reakcji.

UWAGA: Nie ogrzewać ampułki powyżej temperatury wskazanej w ćwiczeniu ze względu na niebezpieczeństwo eksplozji.

II.

W probówce umieść 5 cm³ nasyconego roztworu β -cyklodekstryny i dodaj 2 krople roztworu fenoloftaleiny. Po wymieszaniu dodaj 0,5 cm³ 0,5 % roztworu NaOH. Obserwuj zmiany barwy mieszaniny podczas ogrzewania i chłodzenia w łaźni lodowej. β -Cyklodekstryna to cykliczny oligosacharyd posiadający zdolność do kompleksowania w swoim wnętrzu wielu cząsteczek organicznych. Związana molekula fenoloftaleiny nie jest wrażliwa na obecność jonów OH⁻ w roztworze. Po ogrzaniu kompleks rozkłada się a uwolniona fenoloftaleina zmienia, pod wpływem pH środowiska, barwę. Czy proces kompleksowania fenoloftaleiny przez cyklodekstrynę jest endo- czy egzoenergetyczny.

b. Wpływ zwiększenia stężenia jednego z reagentów

W kolbie umieść 500 cm³ wody destylowanej, 2,5 cm³ 10% roztworu chlorku żelaza(III) i 2,5 cm³ 10% roztworu rodanku potasu. Po 100 cm³ tego roztworu rozlewamy do czterech jednakowych kolbek stożkowych. Następnie do pierwszej dodaj 20 cm³ 10% roztworu FeCl₃, do drugiej tyle samo 10% roztworu KSCN a do trzeciej 20 cm³ 10% KCl. Czwartą dopełnij 20 ml wody i traktuj jako odnośnik. Zaobserwuj zmiany i zapisz równania reakcji.

